

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-250340

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月18日

C 07 C 47/02
45/41

8018-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 4、8-ジメチルデカナールの製造法

⑯ 特 願 昭62-83044

⑰ 出 願 昭62(1987)4月6日

⑱ 発 明 者 坂 尾 一 士 神奈川県横浜市緑区梅が丘6番地2 日本たばこ産業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 斎 藤 明 神奈川県横浜市緑区梅が丘6番地2 日本たばこ産業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 松 下 肇 神奈川県横浜市緑区梅が丘6番地2 日本たばこ産業株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 日本たばこ産業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

4、8-ジメチルデカナールの製造法

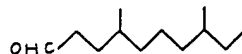
2. 特許請求の範囲

10-アセトキシ- (1, 3-ジオキサニル-2)-4, 8-ジメチル-4, 8-デカジエンのアシルオキシ基を酢酸パラジウムを用いて脱離させた後、水素添加を行うことを特徴とする4, 8-ジメチルデカナールの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、次の化学構造式で示される4, 8-ジメチルデカナールの製造法に関する。



4, 8-ジメチルデカナールは、コクヌストモドキの集合フェロモンとして単離同定された公知化合物(リャン, ジャーナル オブ インセク

ト フィジオロジー, 23, 1501, 1976 (J. Insect. Physiol.)) である。4, 8-ジメチルデカナールは、コクヌストモドキを誘引する効果が確認されており、(鈴木, アプライド エントモロジー アンド ズーロロジー, 19(1), 15~20, 1984 (Appl. Ent. Zool.)) コクヌストモドキの駆除対策上、重要な化合物になると考えられ、その効果的な合成法の開発はコクヌストモドキによる被害を受けている食物貯蔵業などの産業に有用な害虫防除剤を提供することが期待される。(従来技術)

4, 8-ジメチルデカナールの製造に関しては、既に4種類の方法が示されている。(a)森, テトラヘドロン, 39, 2439, 1983 (Tetrahedron.) b)鈴木, アグリカルチュアル, バイオロジカル, ケミストリー, 45(6), 1357~1363, 1981 (Agric. Biol. Chem.) c)鈴木, アグリカルチュアル, バイオロジカル, ケミストリー, 45

特開昭63-250340(2)

(11), 2641~2643, 1981 (Agric. Biol. Chem.,) d) ブリュワー, ケミストリー アンド イングストリー, 22, 907~908, 1982 (Chem. Ind.,) このいずれの方法も反応行程が長く(5段階~15段階)、収率が悪く(3.7%~28%)、かつ使用試薬の扱いが難しいと考えられる。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、4, 8-ジメチルデカナールを容易で4段階という短段階な反応行程で、収率よく製造できる方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

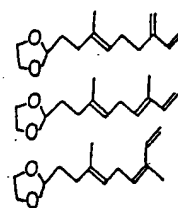
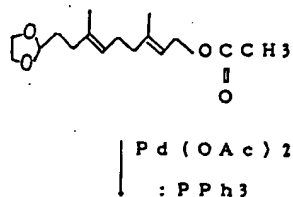
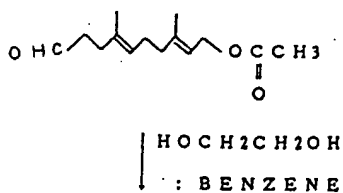
本発明は4, 8-ジメチルデカナールの製造法であり、製造法の概略をフローシートで簡単に説明する。

本製造の出発物質である10-アセトキシ-4, 8-ジメチル-4, 8-デカジエナールは、公知の化合物である。(特, アグリカルチュラル, バイオロジカル, ケミストリー, 50(1), 17

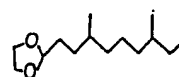
7~183, 1986 (Agric. Biol. Chem.,)) この10-アセトキシ-4, 8-ジメチル-4, 8-デカジエナールをエチレングリコールのベンゼン溶液で共沸脱水を行い、アルデヒド基をアセタールにすることにより保護する。この化合物を酢酸パラジウムのジオキサン溶液で還元させることにより、アシルオキシ基を脱離させる。脱離後、パラジウム-カーボンのエタノール溶液で水素添加させ、1規定の塩酸-アセトンの溶液でアセタールを還元することにより、4, 8-ジメチルデカナールを得た。

以上述べた方法は反応段階が短く、反応行程にも困難なところがなく、従来の方法と比較して収率もよく、従来の問題点を解決しうる製造法と考えられる。

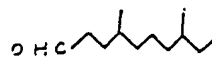
<フローシート>



↓ Pd-C: H₂gas



↓ 1N-HCl
: ACETONE



(4, 8-ジメチルデカナール)

(実施例)

3.9g(13.4ミリモル)の10-アセトキシ-4,8-ジメチル-4,8-デカジエナールをベンゼンに溶解させ、これに5mgのp-トルエンスルホン酸と1.86g(30.0ミリモル)のエチレングリコールを加えて、共沸脱水を行った。2時間反応させた後、500mlのジエチルエーテルで抽出し、食塩水で数回洗浄した後減圧濃縮して、4.3gのアセタール保護した化合物を得た。(収率91.1%)

次に、このアセタール保護した化合物846mg(3.0ミリモル)を8mlのジオキサランに溶解させ、これに67mg(0.3ミリモル)の酢酸パラジウムと786mg(3.0ミリモル)のトリフェニルホスフィンを加えて攪拌しながら1時間還流した。反応液は100mlのジエチルエーテルで抽出して、食塩水で数回洗浄した後、減圧濃縮した。この生成物をオープンカラム(Merck Kieselgel 60(70~230 mesh)ヘキサン:酢酸エチル=90:10)

で分取し減圧濃縮して、337mg(1.52ミリモル)のエステル基の脱離した化合物を得た。

(収率71.4%)

次に、このエステル基を脱離させた化合物337mg(1.52ミリモル)を、パラジウム-カーボン300mgを加えたエタノール25mlに水素ガスを吹き込み活性化させた溶液に加えて、室温で攪拌する。2時間30分反応させた後、パラジウム-カーボンをろ過し減圧蒸留して、265mg(1.16ミリモル)の化合物を得た。(収率83.1%)

次に、この265mg(1.16ミリモル)の化合物を35mlの1規定塩酸-アセトン(4:3)の溶液に溶解し、48時間室温で攪拌した。48時間後、100mlのジエチルエーテルで抽出し、食塩水で数回洗浄し、減圧濃縮して182mg(0.99ミリモル)の4,8-ジメチルデカナールを得た。(収率83.0%)

(発明の効果)

本発明の製造法により、コクヌストモドキの集合フェロモン^である4,8-ジメチルデカナールを簡便かつ収率よく得ることが出来る。